Beiträge

zur Kenntniss der Sulfo-Derivate

des

Benzol's und Toluol's.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolph Schiller

aus Gandersheim im Herzogthum Braunschweig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1876.

Vorwort.

Die vorliegenden Arbeiten über schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzol's und Toluol's habe ich im chem. Laboratorio des Collegii Carolini zu Braunschweig auf Veranlassung des Herrn Professor Otto und mit dessen Unterstützung ausgeführt. Ich bedaure, daß es mir, wegen veränderter Lebensstellung, nicht möglich war, die Untersuchungen bis zu dem Abschlusse zu bringen, den ich beim Beginn derselben zu erreichen hoffte.

Dahme bei Jüterbogk, im Februar 1876.

I.

Ueber eine neue Methode der Darstellung der benzol- und toluolschwefligen Säure.

Die von der Benzolschwefelsäure (Benzolsulfonsäure) sich durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidende einbasische Säure, die benzolschweflige Säure, von Kekulé Sulfobenzolhydrür genannt[1]) wurde zuerst im Jahre 1860 von Kalle dargestellt und beschrieben[2]). In der Erwartung einen acetonartigen Körper von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{12} & H_5 \\ C_4 & H_4 \end{matrix}\right\} [S_2O_4]^{3)}$$

zu gewinnen, fügte Kalle zu einer ätherischen Lösung von Benzolsulfonchlorid, welche sich in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben befand, allmälig Zinkäthyl. Als hiervon bis zum Verschwinden des Geruches nach dem Chloranhydrid eingetragen war, bestand das Reactionsproduct aus einer weißen breiigen Masse, die wider Erwarten neben unzersetztem Zinkäthyl das Zinksalz der bis dahin unbekannten benzolschwefligen Säure enthielt. Die Reaction verlief im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2Cl + (C_2H_5)_2Zn =$$
$$(C_6H_5SO_2)_2Zn + C_2H_5Cl.$$

benzolschweflig. Zink. Chloräthyl.

Nach dem Verjagen des Aethers durch Destillation und Zersetzung des Zinkäthyls durch Wasser, resultirte ein selbst in siedendem Wasser nicht lösliches basisches Zinksalz der Säure, welches durch Einleiten von Kohlensäure in neutrales, in

---

[1]) Riedel nennt die Verbindung Sulfophenylhydrür. Rep de chim. pure 4. 144.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. 119. 153. Kalle erwähnt die Verb. bereits in dem Bd. 115, S. 352 derselben Zeitschrift in einer vorläufigen Notiz über einige neue Derivate des Benzylsulfonchlorids.

[3]) C = 6, S = 16, O = 8.

Wasser lösliches Zinksalz überging. Nach directer Zersetzung des basischen Salzes mittelst heißer Salzsäure lieferte die filtrirte Lösung beim Erkalten Kristalle von benzolschwefliger Säure. Kalle selbst bezeichnet die Methode als „umständlich und wenig ergiebig".

Im Jahre 1866 zeigten dann Otto und Ostrop[1]), daß sich die Umwandlung des Benzolsulfonchlorürs in benzolschwefligsaures Salz weit bequemer durch Einwirkung von Natriumamalgam im Sinne der Gleichung:

$$C_6\ H_5\ SO_2\ Cl + Na_2\ Hg = C_6\ H_5\ SO_2\ Na + Na\ Cl + Hg$$

erreichen läßt. Sie empfahlen zur Darstellung der Säure das folgende Verfahren: Trocknes Sulfobenzolchlorür wird in einer mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Retorte mit dem mehrfachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers gemischt, und solange, unter guter Abkühlung der Lösung, in kleinen Portionen teigiges Natriumamalgam zugefügt, bis nach tüchtigem Durchschütteln der Lösung mit dem Amalgam, eine der Masse entnommene Probe nach dem Verdunsten des Aethers keinen Geruch nach Sulfobenzolchlorür mehr erkennen läßt und sich in Wasser ohne Abscheidung von Oeltropfen auflöst. Dann destillirt man von der teigigen Masse, einem Gemenge von metallischem Quecksilber, Kochsalz, benzolschwefligsaurem Natrium und etwas unzersetztem Amalgam den Aether ab, nimmt die Salze in möglichst wenig Wasser auf und fällt aus der klaren Lösung die benzolschweflige Säure durch Zusatz von Salzsäure und reinigt sie durch Umkristallisiren aus heißem Wasser.

Wenn die angewendeten Materialien möglichst trocken sind, das Chloronhydrid keine Salzsäure enthält, der Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen, und die Reaction durch Abkühlung gemäßigt wird, so soll man nach diesem Verfahren etwa $^2/_3$ der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten. In ganz entsprechender Weise stellte dann auch in demselben Jahre[2]) Otto in Gemeinschaft mit von Gruber die homologe toluolschweflige

[1]) Zeitschrift für Chem. 1866, 372 und 599. Annal. der Chem. und Pharm. 141. 365.

[2]) Annal. für Chem. und Pharm. 142. 93.

Säure dar. Da sie das Gemenge der Natriumsalze der beim Auflösen von Toluol in concentrirter Schwefelsäure sich bildenden beiden Sulfonsäuren, der Paratoluolsulfonsäure und Metatoluolsulfonsäure, durch Phosphorpentachlorid in Chloranhydride überführten, und zu ihren Versuchen das feste bei 69° C. schmelzende Chlorid, welches der Parasäure entspricht, verwendeten, so beziehen sich ihre Angaben auf die, dieser Säure entsprechende schweflige Säure, auf paratoluolschweflige Säure.

Es ist mir nun gelungen, eine noch einfachere, billigere und fast die theoretisch mögliche Ausbeute liefernde Methode zur Darstellung der genannten schwefligen Säuren ausfindig zu machen. Diese Methode, welche in kurzer Zeit die Darstellung ansehnlicher Quantitäten der Säuren gestattet, gründet sich darauf, daß die Chloranhydride der Benzolsulfonsäure und der Toluolparasulfonsäure in alkoholischer Lösung oder unter Wasser durch Behandlung mit Zinkstaub in die Zinksalze der benzol- resp. toluolschwefligen Säure übergeführt werden, im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_6\ H_5\ SO_2\ Cl)_2 + Zn_2 = (C_6\ H_5\ SO_2)_2\ Zn + Zn\ Cl_2$$

und

$$(C_7\ H_7\ SO_2\ Cl)_2 + 2Zn = (C_7\ H_7\ SO_2)_2\ Zn + Zn\ Cl_2.$$

Darstellung der benzolschwefligen Säure.

Zur Darstellung der benzolschwefligen Säure verfährt man auf folgende Weise:

Man löst das gutgewaschene Chlorür der Benzolsulfonsäure[1]) in dem mehrfachen Volumen gewöhnlichem Alkohol und fügt langsam in kleinen Portionen Zinkstaub hinzu. Die Einwirkung ist eine ziemlich energische, so daß man, um die Bildung von Benzolschwefelsäure aus dem Chlorür und die Aetherificirung desselben zu vermeiden, gut kühlen, und mit neuem Zusatz von Zink warten muß, bis sich die Masse abgekühlt hat. Hat man allmälig soviel Zinkstaub eingetragen, daß auf Zusatz einer

---

[1]) Man stellt dies zweckmäßig in der von Otto (Zeitschrift für Chem. 1866. S. 106.) angegebenen Weise aus benzolsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid dar.

neuen Menge keine Erwärmung mehr eintritt, so ist die Reaction als beendigt anzusehen. Eine herausgenommene Probe, zwischen den Fingern zerrieben, wird dann den charakteristischen Geruch nach Sulfobenzolchlorür nicht mehr zeigen, und der anfangs weiße Brei des benzolschwefligsauren Zinks wird durch überschüssigen Zinkstaub blaugrau gefärbt erscheinen. Hierauf wird die Masse auf ein Filter gebracht, da sie sehr voluminös ist, zweckmäßig auf der Bunsen'schen Pumpe die alkoholische Chlorzinklösung abgenutscht, mit Wasser verdrängt, und der Rest des Alkohols zweckmäßig durch Erwärmen der Masse im Wasserbade verjagt.

Da das benzolschwefligsaure Zink sowohl in Alkohol, als auch in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich ist, so enthält die abgenutschte Lösung nichts, was für die Gewinnung der Säure zu berücksichtigen ist.[1])

Das auf diese Weise von Weingeist befreite benzolschwefligsaure Zink wird nunmehr in Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Natrium unter Erwärmen zersetzt, die Lösung des benzolschwefligsauren Natriums vom kohlensauren Zink und Zinkstaub abfiltrirt und nach dem Einengen kalt mit Salzsäure versetzt. Hierbei scheidet sich die benzolschweflige Säure als schmutzig weißer, kristallinisch körniger Körper ab, zuweilen aber auch anfangs in Gestalt eines Oeles, welches indessen sehr bald erstarrt. Die rohe Säure wird gesammelt, mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen und einmal aus heißem Wasser umkristallisirt. Sie ist alsdann rein. Den in den Mutterlaugen enthaltenen Rest gewinnt man durch Eindunsten derselben oder zweckmäßiger durch Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen der ätherischen Lösung. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. 50,0 Gramm gewaschen, aber nicht völlig wasserfreien Sulfobenzolchlorürs, lieferten bei der ersten Fällung 35,0 Gramm trockner, roher benzolschwefliger Säure. Die theoretische Ausbeute würde 40,2 Gramm betragen haben.

---

[1]) Die alkoholische Lösung enthält außer Chlorzink einen durch Wasser fällbaren, öligen, widerlich-süßlich riechenden Körper, welcher vielleicht identisch ist mit dem von Kalle und Otto als Nebenproduct bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure beobachteten und von letzterem näher untersuchten Körper $C_9\ H_{10}\ SO_2$. Annal. für Chem. und Pharm. 143. 205.

Darstellung der toluolschwefligen Säure.

Auch zur Darstellung der toluolschwefligen Säure[1]) eignet sich diese Methode, nur muß man hier noch vorsichtiger verfahren beim Zusatz von Zinkstaub, und äußerst sorgfältig kühlen, da das Toluolsulfonchlorür sehr leicht ätherificirt wird; aus diesem Grunde muß man auch absoluten Weingeist anwenden, da gewöhnlicher das Chlorür nicht genügend löst, wodurch man gezwungen wäre, zu erwärmen[2]). 50,0 Gramm einmal unkristallisirtes Paratoluolsulfonchlorür gaben bei der ersten Fällung 36,0 Gramm rohe toluolschweflige Säure, die theoretische Ausbeute würde 40,9 Gramm betragen haben.

Die auf dem angegebenen Wege gewonnene benzolschweflige Säure stimmt in ihren Eigenschaften und Verhalten völlig überein mit der von Kalle, Otto und Ostrop dargestellten und beschriebenen Säure.

Sie kristallisirt beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung, mit ausnehmender Leichtigkeit in großen, oft zolllangen farblosen, oder schwach gelblich gefärbten Prismen oder Scalenoëdern, die nicht selten federfahnenartige Streifung zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 68—69°; in kaltem Wasser ist sie nur schwer, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre wässrige Lösung röthet anfangs Lakmuspapier, dann bleicht sie es wie schweflige Säure. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und zerfließt zu einer Lösung von Benzolschwefel-

[1]) Auch hier ist die paratoluolschweflige Säure gemeint, indem das Paratoluolsulfonchlorür zur Verwendung kam. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die gemischten Natriumsalze der Para- und Meta-Säuren entstehen gleichfalls die beiden entsprechenden Chlorüren, hier wurde nur das feste Parachlorür verwendet, welches durch Abpressen und Umkristallisiren von dem flüssigen Metatoluolsulfonchlorür gereinigt war, aus dem letzteren wurde noch durch starke Abkühlung festes Parachlorür erhalten.

[2]) In der von toluolschwefligsaurem Zink ablaufenden alkoholischen Flüssigkeit ist ebenfalls ein Körper enthalten, der daraus durch Wasser abgeschieden werden kann, er ist starr und geruchlos, vielleicht ist er identisch mit dem von Otto (l. c.) als Nebenproduct bei der Darstellung der toluolschwefligen Säure aus Toluolsulfonchlorür und Natriumamalgam erhaltenen Körper.

säure. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Phenylsulfhydrat (Thiophenol) umgewandelt. Auch das, aus der wässrigen Säurelösung dargestellte Bariumsalz besaß dieselben Eigenschaften wie das der früher dargestellten Säure. Es kristallisirt aus seiner wässrigen Lösung in kleinen, in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist weniger löslichen wasserfreien Warzen. Eine Bariumbestimmung, welche darin zur Controlle ausgeführt wurde, stimmte für benzolschwefligsaures Barium.

0.2930 des bei 110° getrockneten Salzes lieferten:

0.1625 Ba SO_4 =
0.0955 Ba.

	(berechnet)	(gefunden)
nach der Formel	$(C_6 H_5 SO_2)_2$ Ba 32.65 % Ba.	32.6 % Ba.

Auch die nach dem neuen Verfahren gewonnene paratoluolschweflige Säure zeigt die von Otto und von Gruber in Bezug auf die mittelst Natriumamalgam gewonnene Säure, angegebenen Eigenschaften. Sie kristallisirt aus heißem Wasser in der Benzoësäure ähnlichen, fettig anzufühlenden atlasglänzenden rhombischen Tafeln. Aus verdünnter wässriger Lösung in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser Weingeist und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 85°. An der Luft geht sie allmälig durch Sauerstoffaufnahme in Toluolschwefelsäure über. Mit einem Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure liefert sie Paratoluolsulfhydrat. Das auf dieselbe Weise wie das entsprechende benzolschwefligsaure Salz dargestellte Bariumsalz bildete kleine, glänzende, wasserfreie Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich waren, sich aber in siedendem Wasser leicht lösten. Zur Controlle wurde mit dem Satze eine Bariumbestimmung ausgeführt. 0.2126 Gramm des bei 110° getrockneten Salzes lieferten:

0.1094 Ba SO_4 =
0.06398 Ba

	(berechnet nach)	(gefunden)
Formel:	$(C_7 H_7 SO_2)_2$ Ba 30.6 % Ba.	30.6 % Ba.

So ausgezeichnete Resultate diese neue Methode nun auch liefert, so leidet sie doch noch an dem Uebelstande, daß sie recht viel Zeit in Anspruch nimmt und einen erheblichen Aufwand an Weingeist erfordert. Nach vielen vergeblichen Versuchen, die zu erwähnen ich für überflüssig halte, die Methode von den ihr anhaftenden Uebelständen zu befreien, bin ich so glücklich gewesen, eine Modification aufzufinden, mit Hilfe derer man in kurzer Zeit beliebige Quantitäten von benzol- und toluolschwefliger Säure aus ihren Chloranhydriden mittelst Zinkstaub darzustellen vermag. Diese bereits oben angedeutete Methode besteht darin, daß man die Chloranhydride unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln direct in Wasser mit Zinkstaub zusammen bringt, wobei ganz glatt, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorzink die Chloride in die Zinksalze der schwefligen Säuren umgewandelt werden.

Vermischt man Sulfobenzolchlorür direct mit Zinkstaub, so findet eine so heftige Einwirkung statt, daß das Gemisch fast explosionsartig unter Hitze und Feuererscheinung zu einer schwarzen Masse verbrennt. Man kann indessen die Heftigkeit der Einwirkung mäßigen dadurch, daß man das Chlorür mit Zinkstaub unter kaltem Wasser behandelt.

Zur Darstellung der benzolschwefligen Säure empfehle ich in folgender Weise zu operiren. In einer geräumigen Schale übergießt man einige Tropfen Sulfobenzolchlorür mit kaltem Wasser, fügt etwas Zinkstaub hinzu und überläßt, nachdem man das Zink in dem Chlorür möglichst gleichmäßig verrührt hat, die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit findet Reaction statt. Die Masse erhitzt sich, der Geruch des Chlorürs verschwindet und es entsteht ein voluminöser Brei von benzolschwefligsaurem Zink. Sollte die Reaction zu lange auf sich warten lassen, so leite man sie durch ganz gelindes Erwärmen ein, hierauf fügt man eine neue Menge von Zinkstaub hinzu und tröpfelt in die Masse unter kräftigem Umrühren eine neue Menge Oel ein, welche nun fast augenblicklich in Salz umgewandelt wird. So fährt man fort, bis die ganze Masse des Chlorürs eingetragen ist. Wird die Masse zu heiß, und der Brei zu steif, so kühlt und verdünnt man durch Zusatz von

kaltem Wasser. Hauptsächlich sorge man dafür, daß stets Zinkstaub im Ueberschusse vorhanden ist, daß die Masse grau erscheint; andern Falls wird überschüssig vorhandenes Chlorür durch das heiße Wasser in Benzolsulfonsäure umgewandelt werden und sich der Umwandlung in benzolschweflige Säure entziehen, da Benzolsulfonsäure durch Zinkstaub nicht zu benzolschwefliger Säure reducirt wird. Man kann auch, nachdem man die Reaction in oben beschriebener Weise eingeleitet hat, abwechselnd Chlorür und Zinkstaub eintragen, doch muß man begreiflich auch dann dafür sorgen, daß letzterer stets in einem gewissen Ueberschusse vorhanden ist, wenn man Verlust in Folge von Benzolschwefelsäure-Bildung vermeiden will. Zur Isolirung der benzolschwefligen Säure verdünnt man den erhaltenen Brei, ein Gemenge von benzolschwefligsaurem Zink mit überschüssigem Zinkstaub, mit Wasser, rührt kräftig durch, läßt absitzen und gießt die Chlorzinklösung ab, oder läßt sie auf einem Filter oder Colatorium von dem unlöslichen Salze abtropfen. Die weitere Behandlung desselben ist nun genau dieselbe, wie die schon weiter oben beschriebene, man führt es in das Natriumsalz über und zersetzt dies mit Salzsäure. Es scheidet sich sofort fast völlig reine, weiße benzolschweflige Säure ab, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser zur Entfernung des Chlornatriums zu den meisten Versuchen hinreichend rein ist. Es ist zu bemerken, daß sich bei dieser Methode das „widerlich-süßlich-riechende Nebenproduct" nicht bildet. Es spricht dies für die Ansicht von Otto[1]), daß der fragliche Körper seine Entstehung dem Vorhandensein von Alkohol oder Aether verdankt, der zur Lösung des Chlorürs verwendet worden war.

Ganz auf demselben Wege kann man auch die paratoluolschweflige Säure darstellen, nur muß man, da das Para-

[1]) Annal. für Chem. u. Pharm. 142, Seite 94 über toluolschweflige Säure. Otto vermuthet darin eine Aethyl enthaltende Sulfoverbindung. Sulfoäthylenphenylen und Sulfoäthylentoluylen entgegen der Annahme Kalle's, welcher es Annal. 119, S. 157 für den von ihm eigentlich gesuchten acetonartigen Körper der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5 \\ C_4\;\,H_5 \end{matrix}\right\} S_2O_4$ hielt.

toluolsulfonchlorür fest ist, zur Einleitung der Reaction das Wasser soweit vorsichtig erwärmen, bis das Chlorür eben zu einem Oel zusammen schmelzt.

Auch in diesem Falle wurde das Auftreten des erwähnten Nebenproductes nicht beobachtet.

Zu bemerken ist noch, daß die anzuwendenden Chlorüre gut gewaschen und von Säure frei sein müssen, indem etwa vorhandene Säure mit dem Zink Wasserstoff erzeugen, und dieser einen Theil der benzolschwefligen Säure in Phenylsulfhydrat überführen würde; man würde alsdann ein benzolschwefligsaures Zink erhalten, welches durch die Zinkverbindung des Sulfhydrat's verunreinigt wäre. Zur Controlle wurden die Zinksalze beider Säuren analysirt. Kalle[1]) erhält nach seiner Methode durch Zersetzen von Sulfobenzolchlorür mit Zinkäthyl zunächst ein basisches Salz, welches seinen höheren Zinkgehalt aus dem durch Wasser und Zinkäthyl gebildeten Zinkoxyd erhält, in Wasser völlig unlöslich ist, aber schon durch Kohlensäure in kohlensaures Zink und normales benzolschwefligsaures Zink zerlegt wird. Da in unserm Falle kein Zinkoxyd (oder doch nur in Spuren) vorhanden war, so ließ sich erwarten, daß das Reactionsproduct im Wesentlichen aus normalem Salz bestand. Zur Analyse wurde das rohe benzolschwefligsaure Zink zu einem zarten Schlamm zerrieben, mit lauwarmem Wasser von anhaftendem Chlorzink befreit und mit siedendem Wasser ausgezogen. Das beim Eindampfen erhaltene Zinksalz stimmte in seinen Eigenschaften völlig mit Kalle's normalen Salz überein. Es war in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löste sich in viel heißem Wasser auf und kristallisirte beim Eindunsten der Lösung in fettglänzenden Blättchen. Die Lösung des Salzes reagirte sauer. Eine Wasser-[2]) und Zinkbestimmung lieferten folgende Werthe:

[1]) Annal. für Chem. u. Pharm. B. 119, S. 162.

[2]) Kalle hat den Gehalt des Salzes an Kristallwasser nicht bestimmt. Seine Analysen stimmen zu wasserfreiem Salz. Es ist jedoch nicht angegeben, daß er das Salz vor der Analyse durch Trocknen bei höherer Temperatur vom Krystallwasser befreit hat.

0.2935 Gramm lufttrockenes Salz wogen nach dem Trocknen bei 130 — 140°

0.2655 =

0.0280 H_2O =

9.5 %

berechnet für (gefunden)

*$(C_6\ H_5\ SO_2)_2$ Zn + $2H_2O$ 9.4 % H_2O. 9.5 % H_2O.

Die 0.2655 Gramm wasserfreies Salz lieferten

0.0625 ZnO =

0.05015 Zn =

18.8 %.

berechnet für (gefunden)

$2(C_6\ H_5\ SO_2)$ Zn 18.73 % Zn. 18.8 % Zn.

Das Salz hatte demnach vor dem Trocknen die Zusammensetzung $2(C_6\ H_5\ SO_2)$ Zn + $2H_2O$. Zu derselben Formel führte die Analyse des, durch Fällung einer Lösung von reinem benzolschwefligsaurem Natrium mit Zinksulfat und Umkristallisiren des ausgewaschenen Niederschlages aus viel heißem Wasser, zur Controlle dargestellten benzolschwefligsauren Zink's.

0.2295 lufttrocknes Salz wogen nach dem Trocknen bei 130—140°

0.2075 =

0.0220 H_2O =

9.6 %

berechnet für (gefunden)

$2(C_6\ H_5\ SO_2)$ Zn + $2H_2O$ 9.4 % H_2O. 9.6 % H_2O.

Die 0.2075 Gramm H_2O freies Salz gaben dann

0.0486 ZnO =

0.03896 Zn =

18.8 %

(berechnet für) (gefunden)

$2(C_6\ H_5\ SO_2)$ Zn 18.73 % Zn. 18.8 % Zn.

In derselben Weise wurden zwei Analysen des paratoluolschwefligsauren Zinks ausgeführt, die eine mit dem Salz, was erhalten war durch Einwirkung von Paratoluolsulfonchlorür auf Zinkstaub unter Wasser, und die andere in einem Salz,

welches erhalten war durch Fällung einer reinen Lösung von paratoluolschwefligsaurem Natrium mit Zinksulfat.

I.

0.2920 Gramm lufttrocknes Salz gaben nach dem Trocknen bei 130 — 140°

0.0250 H_2O =

8.6 % H_2O.

0.2670 Gramm wasserfreies Salz gaben:

0.0575 ZnO =

0.04641 Zn =

17.3 % Zn.

Entspricht der Formel $2(C_7\ H_7\ SO_2)\ Zn + 2H_2O$

$(C_7\ H_7\ SO_2)_2\ Zn$ soll 17.3 % Zn haben + $2H_2O$ = 8.8 % H_2O.

II.

0.2755 Gramm lufttrocknes, durch Fällung mit Zinksulfat dargestelltes Salz gaben beim Trocknen bei 130 — 140°

0.0240 H_2O =

8.7 % H_2O und

0.2515 Gramm wasserfreies Salz gaben:

0.0546 ZnO =

0.0439 Zn =

17.4 % Zn.

(berechnet für)	(gefunden)	
$(C_7\ H_7\ SO_2)_2\ Zn + 2H_2O$	I.	II.
8.8 % H_2O	8.6 %	8.7 %
(berechnet für)	(gefunden)	
$(C_7\ H_7\ SO_2)_2\ Zn$.	I.	II.
17.3 % Zn.	17.3 %	17.4 %

II.

Darstellung des Benzol- und Toluolsulfhydrats.

Schon früher[1]) ist von Otto darauf hingewiesen worden, daß es nicht zweckmäßig sei, das Benzolsulfhydrat direct aus dem Chlorür mit Zink und Schwefelsäure darzustellen. Abgesehen davon, daß das ölförmige Chlorür sich um die Zinkstückchen lagert, den Contract zwischen Säure und Metall verhindert und so die Reduction beeinträchtigt, wird alles Chlorür, welches noch unzersetzt ist, wenn die Temperatur des Gemisches 100° erreicht, in Benzolsulfonsäure umgewandelt und der Reduction entzogen, da die Benzolsulfonsäure durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in Benzolsulfhydrat übergeführt wird. Es wird deshalb von Otto der Vorschlag gemacht, statt des Chlorürs eine wässrige Lösung des benzolschwefligsauren Natriums, erhalten durch Behandeln des Benzolsulfonchlorürs mit Natriumamalgam zur Darstellung des Sulfhydrats zu verwenden. Die Ausbeute ist dann eine bessere, weil die Reaction ohne die erwähnten Mißstände vor sich geht.

Ich habe nun von Neuem die Methode geprüft und deren Vorzüge sowohl bei der Darstellung des Benzolsulfhydrats, als auch bei der des Toluolsulphydrats gegenüber der älteren Methode erkannt. Zur Gewinnung des Sulfhydrats kann man sich entweder des rohen Zinksalzes bedienen, welches bei der Einwirkung von Zinkstaub auf die Sulfonsäurechloride entsteht oder noch zweckmäßiger einer Lösung der Natriumsalze der schwefligen Säuren, welche man durch Kochen der Zinksalze in oben angegebener Weise mit einer Lösung von Soda erhält.

Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats wird der Brei von rohem benzolschwefligsaurem Zink in einer geräumigen Retorte mit angefügtem Rückflußkühler, mit roher Salzsäure übergossen, wobei man namentlich darauf zu achten hat, daß die Temperatur sich möglichst wenig erhöht. Meistens ist in dem Zinksalz soviel überschüssiges Zink enthalten, daß eine zur Reduction hinreichende Menge von Wasserstoff frei wird. Andern-

[1]) Annal. für Chem. und Pharm. Bd. 146. S. 118.

falls fügt man noch granulirtes Zink hinzu. Wenn der Wasserstoff nicht mehr absorbirt wird, und die Masse einen Ueberschuß an Salzsäure enthält, destillirt man das Sulfhydrat ab.

Die Ausbeute entspricht fast der theoretischen. Zur Darstellung des Sulfhydrats aus der Lösung des benzolschwefligsauren Natriums bringt man dieses in kleinen Antheilen in eine aus granulirtem Zink und Salzsäure hergestellte Wasserstoff-Entwickelung ein und destillirt nach, bei gewöhnlicher Temperatur beendigter Reduction das Sulfhydrat mit den Wasserdämpfen ab. Operirt man, wie angegeben, so entsteht nie Bisulfür. Wird jedoch bei erhöhter Temperatur operirt, oder die Destillation begonnen, ehe alle benzolschweflige Säure in Sulfhydrat übergeführt ist, so wird stets eine beträchtliche Menge von Bisulfür resultiren. Den Grund hierfür werde ich weiter unten erörtern. Enthält die zu destillirende Masse keine überschüssige Salzsäure, so erleidet man dadurch Verlust, daß ein Theil des Sulfhydrats als Zinkverbindung in der Retorte bleibt, namentlich, wenn man mit dem rohen Zinksalz operirt. Das so gewonnene Sulfhydrat glich in jeder Beziehung dem von Vogt durch Reduction von Benzolsulfonchlorür dargestellten.

Die Darstellung des Toluolsulfhydrats ist noch einfacher, man braucht nur das rohe toluolschwefligsaure Zink oder die Lösung des toluolschwefligsauren Natriums in angegebener Weise und unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln mit Zink und Salzsäure zu behandeln, bis alles Zink gelöst ist, und das gebildete Toluolsulfhydrat einfach abzufiltriren. Nach einmaligem Umkristallisiren aus heißem Alkohol ist es völlig rein.

Das so resultirende Paratuolsulfhydrat besaß die von Märker angegebenen Eigenschaften.

III.
Ueber die Einwirkung von Benzol- und Paratuolsulfhydrat auf benzol- resp. paratuolschweflige Säure.

Sowohl Vogt, welcher zuerst das Phenylsulfhydrat aus dem Chlorid der Benzolsulfon-Säure durch Destillation mit Zink und verdünnter Schwefelsäure darstellte, als auch andere Experimentatoren, welche diesen Körper auf dieselbe Weise gewannen, beobachteten, daß dabei als Nebenproduct

$$\text{Phenylbisulfür} \left.\begin{matrix} C_6 & H_5 \\ C_6 & H_5 \end{matrix}\right\} S_2 \text{ auftritt.}$$

Es bleibt dieses nach dem Abdestilliren des Benzolsulfhydrats in der sauren Zinklösung zurück, da es mit den Wasserdämpfen weit schwieriger flüchtig ist, als das Sulfhydrat. Ebenso giebt Märker, welchem wir die erste Kenntniß von dem Paratoluolsulfhydrat verdanken[1]) an, daß bei der Reduction des Paratoluolsulfonchlorürs mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure neben Paratoluolsulfhydrat sich namhafte Mengen von Bisulfür bilden. Eine exacte Erklärung für das Auftreten der Bisulfüre bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäuren durch nascirenden Wasserstoff hat meines Wissens noch Niemand zu geben versucht.

Vogt stellt die Vermuthung auf, daß das Benzolsulfonchlorid mit Zink und Schwefelsäure zunächst in Phenylbisulfür übergeht und daß aus diesem erst Sulfhydrat entstehe. Da ich unter Umständen sowohl bei der Darstellung des Benzolsulfhydrats aus dem Zink- oder Natrium-Salz der benzolschwefligen Säure mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure als auch bei der Darstellung des Paratoluolsulfhydrats auf analogem Wege große Mengen von Bisulfüren habe auftreten sehen[2]) und mir die Vogt'sche Erklärung nicht zu genügen schien, so hielt ich es für interessant genug, die Frage in den Kreis meiner Untersuchungen hineinzuziehen. Nach Vogt's Auffassung müßten sich zwei (C_6 H_5 S) Reste zu einem

---

[1]) Annal. für Chem. und Pharm. Bd. 136. S. 75.

[2]) Bei einem Versuche wurden bei Anwendung von 50,0 Gramm benzolschwefliger Säure 15,0 Gramm Benzolbisulfür als Nebenproduct erhalten.

$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ S \\ C_6\ H_5\ S \end{matrix}\right\}$ Bisulfür zusammenlagern, was ich unter den gegebenen Verhältnissen für sehr unwahrscheinlich halte.

Es liegt auf der Hand, daß die Bisulfüre sich unmöglich durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft während der Destillation aus den Sulfhydraten gebildet haben können, so groß auch das Vereinigungsstreben derselben zum Sauerstoff sein mag, denn die Gefäße sind von Anfang bis zu Ende der Reaction mit Wasserstoff oder zuletzt mit Wasserdampf gefüllt; sie müssen sich demnach bei der Reaction selbst gebildet haben. Da man wohl annehmen darf, daß bei der Einwirkung der Wasserstoff in statu nascendi aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren zunächst im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6\ H_5\ SO_2\ Cl + H_2 = HCl + C_6\ H_5\ SO_2\ H$$

und

$$C_7\ H_7\ SO_2\ Cl + H_2 = HCl + C_7\ H_7\ SO_2\ H$$

benzol- resp. toluolschweflige Säure gebildet, und dann diese erst weiter zu Sulfhydraten reducirt werden, und da die Sulfhydrate erwiesenermaßen eine ungemein große Neigung haben, Sauerstoff aufzunehmen, die schwefligen Säuren aber unter den gegebenen Bedingungen die einzigen Körper sind, auf deren Kosten sie diese Neigung befriedigen können, so lag die Vermuthung nahe, daß sich die Bisulfüre vielleicht in Folge der gegenseitigen Einwirkung der Sulfhydrate auf die schwefligen Säuren die unvollständigen Reductionsproducte der Chloranhydride der Sulfonsäuren, im Sinne folgender Gleichung bildeten:

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_6\ H_5 \end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Benzolbisulfür.}} + 2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\left.\begin{matrix} C_7\ H_7\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ C_7\ H_7 \end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Toluolbisulfür.}} + 2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Um diese Vermuthung zu prüfen, wurden die, jener Gleichung entsprechenden Mengen Benzolsulfhydrat und benzolschweflige Säure in ein Rohr eingeschlossen und etwa eine

Stunde lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer geringen Menge Wasser, darunter befand sich eine starre weiße Kristallmasse. Druck war nicht vorhanden, und der Geruch des Phenylsulfhydrats war völlig verschwunden. Die Masse schmolz beim Erwärmen zu einem Oel und kristallisirte aus Alkohol in den bekannten schönen weißen Nadeln des Phenylbisulfürs, welche genau bei 60° schmolzen. Eine Schwefelbestimmung, durch Glühen mit einem Gemenge von Soda und Salpeter ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

0.3085 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten:

0.6559 $BaSO_4$ =

0.09008 S =

29.2 %

(berechnet)	(gefunden)
für die Formel $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} S_2$	
29.36 %.	29.2 %.

Da hiermit der Beweis noch nicht exact geliefert war, daß sich bei der Destillation von benzolschwefliger Säure mit Zink und Schwefelsäure das Bisulfür durch Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf noch unzersetzte benzolschweflige Säure bildet, so wurde der Versuch unter gewöhnlichem Drucke wiederholt.

Die theoretisch erforderlichen Mengen wurden mit Wasser in einem mit Steigerohr versehenen Kolben erhitzt. Der Geruch des Sulfhydrats verschwand sehr bald und beim Erkalten erstarrte die Masse. Sie wurde aus Alkohol umkristallisirt und lieferte die charakteristischen Nadeln, die bei 60° schmolzen.

Diese Reaction bietet eine äußerst glatte und bequeme Methode der Darstellung für das Phenylbisulfür. Man erhält bei Anwendung reiner Materialien ein völlig reines Bisulfür und eine Ausbeute, die der theoretischen vollständig gleichkommt.

Alles Phenylbisulfür, welches zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendet worden ist, stellte ich auf diesem Wege dar.

Ferner geht aus dem Verhalten des Benzolsulfhydrats gegen benzolschweflige Säure hervor, daß man bei der Darstellung des Sulfhydrats sehr leicht das Auftreten von Bisulfür dadurch verhindern kann, daß man die Temperatur des Wasserstoffgemisches möglichst niedrig hält (aus diesem Grunde eignet sich Salzsäure besser wie Schwefelsäure) und erst dann zu destilliren beginnt, wenn man sicher ist, daß alle benzolschweflige Säure in Sulfhydrat umgewandelt ist. Läßt man den nascirenden Wasserstoff sogleich bei erhöhter Temperatur einwirken, so erhält man im Wesentlichen Bisulfür.

In analoger Weise erklärt sich nun auch das Auftreten des Paratoluolbisulfür's bei Gelegenheit der Darstellung des Paratoluolsulfhydrats aus dem Paratoluolsulfonchlorür oder der paratoluolschwefligen Säure mittelst nascirenden Wasserstoffs; es ist das Product der Einwirkung von paratoluolschwefliger Säure auf Paratoluolsulfhydrat. Erhitzt man im geschlossenen Rohr ein Molek. der Säure mit 3 Molek. des Sulfhydrats auf 110°, so vereinigen sich dieselben im Sinne der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_7\ H_7\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + 3\left(\left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S\right) = 2\left(\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ C_7\ H_7 \end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Toluolbisulfür}}\right) + 2\ H_2O$$

schnell und glatt zu Paratoluolbisulfür unter Austritt von Wasser. Dieselbe Zersetzung geht auch vor sich, wenn die beiden Componenten bei gewöhnlichem Druck mit Wasser zusammen gekocht werden, indessen geht in diesem Falle die Vereinigung schwieriger und nur unvollkommen vor sich. Das so erhaltene, durch einmaliges Umkristallisiren aus Weingeist gereinigte Paratoluolbisulfür stimmt in seinen Eigenschaften und Verhalten mit dem früher von Märker durch Verdunstenlassen einer ammoniakalischen Sulfhydrat-Lösung erhaltenen völlig überein. Es kristallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen, welche bei 44° schmolzen. Eine Schwefelbestimmung, durch Glühen mit Soda und Salpeter ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

0.2215 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Kristalle gaben:

0.4177 $BaSO_4$ ≙
0.05737 S = 25.9 %

berechnet	gefunden
für Formel $(C_7\ H_7)_2\ S_2$	
26.02 %	25.9 %.

IV.

Ueber Benzoësäure-Thiobenzoläther.

Diesen Aether hat vor Kurzem Michler, angeblich ohne Erfolg, darzustellen versucht. Er erhitzte (vergleiche seine Arbeit „Zur Kenntniß der Merkaptanester“)[1]) gleiche Moleküle Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl in einem Kölbchen mit angefügtem Rückflußkühler, bis eine Probe des Gemisches beim Erkalten erstarrte, preßte den noch stark nach Chlorbenzoyl riechenden Kristallbrei zwischen Fließpapier ab und kristallisirte dann den Körper aus Alkohol um. Er erhielt so schöne, lange, bei 55—56° schmelzende Nadeln und sprach dieselben auf Grund ihrer Analyse für Benzolbisulfür an.

Michler sagt nun zur Erklärung des Auftretens von Bisulfür: „Diese Reaction spricht aufs Neue für die große Neigung des Phenylsulfhydrats in Phenylbisulfür überzugehen, und ist wie die schon bekannte und so auffallende Bildung des Benzolbisulfids aus Phenylsulfhydrat und alkoholischem Ammoniak nur auf eine durch das jeweilen zugesetzte Reagens begünstigte Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen.“

Ob neben dem Bisulfür noch andere Zersetzungsproducte bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzolsulfhydrat gebildet waren, und welche, läßt Michler unentschieden; er behauptet nur, daß dabei kein Benzoëäther, sondern als Hauptproduct Benzolbisulfür entstanden sei. Da sich bekanntlich Benzolsulfhydrat in einer ammoniakalischen Lösung beim Stehen an der Luft nur relativ schnell, d. h. schneller als bei Abwesenheit des Ammoniaks in Bisulfür verwandelt, so wollte es

[1]) Liebig's Annalen B. 176, Heft 2, S. 177.

mir, selbst wenn ich mit Michler annähme, daß das Chlorbenzoyl die Oxydation begünstige, nicht einleuchten, daß während der kurzen Versuchsdauer und in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen diese vor sich gegangen sein könne. Hingegen schien es mir in Anbetracht der Neigung des Sulfhydrats in Bisulfür überzugehen, nicht unmöglich, daß das Chlor des Chlorbenzoyls die Ueberführung des Benzolsulfhydrats in Bisulfür, ähnlich wie freies Chlor,

$$2 \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + 2 \, H \, Cl$$

bewirkt haben konnte, in welchem Falle aus dem Chloranhydrid der Benzoësäure sich höchst wahrscheinlich Dibenzoyl, im Sinne folgender Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2 \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}\right\}$$
$$+ 2 \, H \, Cl$$

hätte bilden müssen.

Ein Gemenge gleicher Moleküle Benzolsulfhydrat und Benzoylchlorür wurden, um die Einwirkung des Sauerstoffs auszuschließen, in einem zugeschmolzenen, mit Leuchtgas ausgefülltem Rohre zwei Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Inhalt hatte sich schwach röthlich gefärbt, er blieb auch nach dem Erkalten flüssig. Beim Oeffnen des Rohres entwich Salzsäuregas in Strömen, und es erstarrte, nachdem das Gas entwichen war, der ganze Inhalt plötzlich zu einer völlig trocknen, nur noch ganz schwach nach Chlorbenzoyl riechenden und röthlich gefärbten Kristallmasse. Diese wurde zerrieben, zwischen Papier gepreßt und in heißem Benzol gelöst. Die mit wenig Thierkohle entfärbte Lösung lieferte beim Erkalten große, farblose Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt wie der des von Michler erhaltenen Reactionsproductes bei 56° liegt. Eine Verbrennung und Schwefelbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I.

0.2695 Gramm gaben:

0.1140 H_2O =
0.0126 H = 4.7 % und
0.7174 CO_2 =
0.1956 C = 72.6 %.

II.

0.2990 derselben Substanz, mit Soda und Salpeter geglüht =
0.3169 $BaSO_4$ =
0.0435 S = 14.6%.

Diese Zahlen beweisen, daß die erhaltene Verbindung der von Michler gesuchte Thioäther

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_5O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S \text{ war.}$$

(berechnet)			(gefunden) I.	II.
C_{13}	156	72.89	72.6	
H_{10}	10	4.68	4.7	
S	32	14.96		14.6
O	16	7.47		
	214	100		

Phenylbisulfür, wofür Michler diesen Körper erklärt, würde verlangen:

C — 66.06 %
H — 4.58 %
S — 29.36 %.

Es bleibt unerklärlich, wie Michler, der, dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen, dieselbe Verbindung unter Händen hatte und nicht Benzolbisulfür, welches bei 60° schmilzt, bei der Analyse zu dieser Verbindung stimmende Zahlen erhalten konnte. Noch unerklärlicher wird es dadurch, daß Michler angiebt, die Schwefelbestimmung sei nach der Carius'schen Methode ausgeführt, während es doch bekannt ist, daß solche schwefelhaltige Verbindungen nach der Carius'schen Methode nicht völlig aufgeschlossen werden. Eine zur Controle von mir ausgeführte Schwefelbestimmung in derselben Substanz nach der Carius'schen Methode lieferte statt 14.96 % nur 3.50 % Schwefel.

Es war also in der That bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzolsulfhydrat neben Salzsäure der Benzoësäure-Thiobenzoläther im Sinne folgender einfachen Gleichung entstanden:

$$\left.\begin{matrix} C_6 \; H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} C_7 \; H_5 O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7 \; H_5 O \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} S}_{} + H\,Cl$$

Benzoësäure-Thiobenzoläther.

Auch unter gewöhnlichem Druck erfolgt die Bildung des Thioäthers mit der größesten Leichtigkeit und ganz glatt. Erhitzt man gleiche Moleküle der Componenten in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr, so entweicht sogleich Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse beim Erkalten kristallinisch. Sie wird dann zerrieben, zwischen Papier gepreßt und aus heißem Weingeist oder Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkristallisirt. Die Lösungen liefern bis auf den letzten Tropfen den Thioäther. Bisulfür entsteht auch unter diesen Umständen nicht.

Der Benzoësäure-Thiophenoläther besitzt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen. Aus seiner Lösung in Weingeist, worin er sich leicht und reichlich löst, erhielt ich ihn nicht selten in zolllangen, farblosen, glasglänzenden Kristallnadeln. Auch in heißem Benzol, in Aether, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht. In Wasser ist er unlöslich und schmilzt darin beim Erwärmen zu einem gelblichen Oel. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56°. An der Luft verändert er sich nicht.

Einwirkung von Kalilauge auf Thiophenolbenzoësäure-Aether.

Die Zerlegung des Aethers durch concentrirte Kalilauge geht in der Hitze leicht vor sich. Kocht man den Aether mit überschüssiger Kalilauge in einem Kolben mit Rückflußkühler, so löst er sich bald auf. Die Lösung enthält neben dem Kaliumsalz der Benzoësäure die Kaliumverbindung des Benzolsulfhydrats. Zur Nachweisung der Spaltungsproducte wurde die stark mit Wasser verdünnte alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich Benzolsulfhydrat in Gestalt schwerer

Oeltropfen aus, welches von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit warmen Wasser gewaschen, über Chlorkalium getrocknet bei 166—167° (Siedepunkt des reinen Benzolsulfhydrats) siedete, sich übrigens schon durch den specifischen und penetranten Geruch als diese Verbindung charakterisirte. Die alkoholische Lösung gab mit Bleizuckerlösung den charakteristischen gelben Niederschlag von Bleithiophenol.

Die saure, wässrige, von dem Sulfhydrat abgegossene Lösung wurde durch längeres Kochen von noch darin enthaltenem Sulfhydrat befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers blieben große, schöne Kristalle von Benzoësäure zurück. Ihr Schmelzpunkt lag bei 120°.

Sie wurden in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Kalkwasser neutralisirt und zur Kristallisation eingedunstet. Es wurden schöne, atlasglänzende Nadeln erhalten. Eine Kristallwasser- und Calciumbestimmung stimmten mit den für benzoësaures Calcium berechneten Werthen überein.

0.3990 lufttrockner Substanz verloren

0.0658 H_2O bei 130° =

16.5 %

(berechnet für)	(gefunden)
$(C_7\ H_5\ O_2)_2$ Ca + $3H_2O$	
16.07 %	16.5 %

und

0.3322 wasserfreies Salz gaben:

0.1585 Ca SO_4 =

0.0466 Ca = 14 %

(berechnet für)	(gefunden)
$(C_7\ H_5\ O_2)_2$ Ca	
14.17 %	14.0 %.

Dieser Thioäther schließt sich demnach, hinsichtlich seines Verhaltens bei der Verseifung an die von Michler (l. c.) beschriebenen Thioäther an, welche durch Einwirkung von Alkalien nicht in Thiosäuren und Alkoholen, sondern in Sauerstoff-Säuren und Merkaptane gespalten werden.

Ammoniak verseift den Aether in demselben Sinne wie Kalilauge. Er wurde zu dem Zwecke mit wässriger concentrirter Ammoniakflüssigkeit in ein Rohr eingeschlossen und kurze Zeit auf 120° erhitzt. Das Reactionproduct der Destillation unterworfen, lieferte im Destillat eine ammoniakalische Lösung von Benzolsulfhydrat. In der Retorte schieden sich beim Erkalten nadelförmige Kristalle aus, welche sich als Benzamid erwiesen. Ihr Schmelzpunkt stimmte mit dem des reinen Benzamid überein; er lag bei 125°.

Einwirkung von Chlor auf den Benzoësäure-Thiobenzoläther bei Gegenwart von Wasser.

Läßt man Chlorgas auf den Aether unter Wasser bei etwa 50—60° einwirken, so findet eine lebhafte Absorbtion des Gases statt, wobei die Kristalle schnell zu einem hellgelblichen Oele zerfließen. Als das Chlor nicht mehr absorbirt wurde, unterbrach ich das Einleiten. Beim Erkalten schieden sich aus der wässrigen Flüssigkeit große, farblose, federfahnenartig gestreifte Kristallblätter aus, die sich schon durch ihre äußeren Eigenschaften als Benzoësäure erwiesen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 120° (Schmelzpunkt der reinen Benzoësäure). Eine Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Kristalle lieferte folgende Zahlen:

0.3550 Gramm Substanz gaben:

0.1604 — H_2O =
0.01782 — H
5.02 % H und
0.8952 CO_2 =
0.24413 C =
68.77 % C

berechnet für Formel C_7 H_6 O_2			gefunden
C_7	84	68.85	68.77
H_6	6	4.92	5.02
O_2	32	26.23	
	122	100.	

In der wässrigen Flüssigkeit befand sich ein gelbliches Oel, welches an seinem eigenthümlichen Geruche leicht als Sulfobenzolchlorür erkannt werden konnte. Es wurde durch Waschen mit warmem Wasser von Benzoësäure befreit, und durch Kochen mit Kalilauge in sulfobenzolsaures Kalium übergeführt. Das aus der wässrigen Lösung beim Eindunsten bleibende Salz kristallisirte aus heißem, absolutem Alkohol in glänzenden Kriställchen und lieferte bei der Analyse zu sulfobenzolsaurem Kalium stimmende Werthe.

0.2800 Gramm bei 120° getrocknetes Salz lieferten:
0.1220 K_2SO_4 =
0.05516 Ka = 19.7 % Ka

(berechnet nach Formel $C_6H_5SO_2$ Ka)	(gefunden)
19.9 % Ka	19.7 % Ka.

In heißem concentrirtem wässrigen Ammoniak löste sich das Chlorür leicht auf. Beim Erkalten schied die ammoniakalische Lösung reichliche Mengen von Kristallen aus, die aus heißem Wasser umkristallisirt bei 150° schmolzen. Das Amid der Sulfobenzolsäure soll nach Stenhouse[1]) bei 153°, nach Otto bei 149° schmelzen. Der wässrigen Flüssigkeit, welche neben Salzsäure die Benzoësäure enthielt, konnte durch Aether nicht alles Organische entzogen werden. Es blieb beim Eindampfen im Wasserbade eine syrupdicke Flüssigkeit von stark saurer Reaction zurück; sie bestand aus Benzolschwefelsäure. Sie wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium in sulfobenzolsaures Natrium übergeführt. Dieses aus absolutem Alkohol umkristallisirt und analysirt:

0.1945 Gramm bei 120--130° getrocknetes Salz gaben:
0.0780 Na_2SO_4 =
0.01794 Na = 13.0 %

berechnet nach Formel $C_6H_5SO_2Na$)	(gefunden)
Na -- 12. 8 %	13.0 %.

[1]) Handwörterbuch, 12. Lieferung S. 1133.

Bei der Einwirkung von Chlor auf den Thioäther bei Gegenwart von Wasser entstehen demnach Benzoësäure, Sulfobenzolchlorür, Sulfobenzolsäure und Salzsäure. Wahrscheinlich spaltet das Chlor den Aether zunächst in Chlorbenzoyl und Benzolbisulfür:

$$2\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S\Big) + Cl_2 = \begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}S_2$$

und führt dann das Bisulfür im Si ne der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\ H_2O + 10\ Cl =$$

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 8\ HCl.$$

in Sulfobenzolchlorür über.

Das Chlorbenzoyl (welches sich in dem ersten Stadium der Reaction durch den Geruch deutlich zu erkennen giebt) zerfällt selbstverständlich durch das warme Wasser in Benzoësäure und Salzsäure; ebenso geht auch ein Theil des Sulfobenzolchlorürs in Salzsäure und Sulfobenzolsäure über Daß Chlor bei Gegenwart von Wasser aus Benzolbisulfür Sulfobenzolchlorür und Sulfobenzolsäure erzeugt, werde ich weiter unten zeigen.

Die Versuche, welche ich anstellte, um das Verhalten von Chlor gegen den Thioäther bei Ausschluß von Wasser kennen zu lernen, habe ich nicht so weit abschließen können, um im Stande zu sein, über die Resultate mit voller Bestimmtheit berichten zu können, indessen ist es mir wahrscheinlich, daß nach den beobachteten Erscheinungen am Ende der Einwirkung das Reactionsproduct ein Gemisch von Chlorbenzoyl, Chlorschwefel und verschiedenen gechlorten Benzolen ist, das Mono- und Tetrachlorbenzol wurden mit ziemlicher Gewißheit an ihren Eigenschaften erkannt. Salzsäure-Gas entwich in beträchtlicher Menge.

Der Parathiotoluoläther der Benzoësäure.

Ebenso leicht und auf analogem Wege wie der Benzoësäure-Thiobenzoläther läßt sich der entsprechende Benzoësäure-

Parathiotoluoläther darstellen. Es wurden gleiche Moleküle Chlorbenzoyl und Paratoluolsulfhydrat im Kölbchen mit Steigerohr im Oelbade erhitzt, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten erstarrte der ganze, bräunlich gefärbte Inhalt zu einer fast geruchlosen Kristallmasse. Diese wurde in heißem Alkohol gelöst. Die Lösung durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt, lieferte beim Erkalten reine Kristalle der gesuchten Verbindung. Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen:

I.

0.2950 Gramm Substanz lieferten mit Soda-Salpeter geglüht:
0.3007 $BaSO_4$ =
0.0413 S = 14.0 %.

II.

0.3697 Gramm gaben:

0.9950 CO_2 =
0.27136 C. = 73.4 % und
0.1829 H_2O =
0.02033 H. = 5.5 %.

(berechnet für Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S.$)			(gefunden)	
			I.	II.
C_{14}	168	73.68	73.4	—
H_{12}	12	5.27	5.5	—
O	16	7.02	—	—
S	32	14.03	—	14.0
	228.	100.0		

Der Parathioluoläther der Benzoësäure ist durch ein hohes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet. Er kristallisirt aus heißem Alkohol, worin er reichlich löslich ist; beim langsamen Erkalten der Lösung in großen, wasserhellen, glasglänzenden Säulen, ich erhielt einzelne Kristalle von 2–2,2 Gramm Gewicht. Auch in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst sich der Thioäther leicht und nicht in Wasser. Er schmilzt bei 75°. In seinem Verhalten zeigt er völlige Analogie mit der entsprechenden Benzolverbindung.

Beim Kochen mit wässriger Kalilauge verseift er sich leicht, bedeutend leichter als der Benzoläther in Benzoësäure und Parathiotoluol. Die alkalische Lösung des Aethers wurde mit Salzsäure übersättigt, die ausgeschiedene Benzoësäure durch Erwärmen gelöst, durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter von dem ebenfalls ausgeschiedenen Paratoluolsulfhydrat abfiltrirt und letzteres durch Waschen mit warmem Wasser vollends von der Benzoësäure befreit. Aus der wässrigen Lösung wurde die Benzoësäure durch Aether ausgeschüttelt, die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Kristalle schmolzen bei 120° (Schmelzpunkt der reinen Benzoësäure). Das ölförmige Paratoluolsulfhydrat, welches bald beim Erkalten erstarrte, wurde aus Alkohol umkristallisirt und schmolz bei 41.5° (Schmelzpunkt des reinen Sulfhydrats liegt bei 42°). Seine alkoholische Lösung lieferte mit alkoholischer Bleizuckerlösung den charakteristischen, schön orangegelben Niederschlag der Bleiverbindung, der beim Stehenlassen in schöne, goldglänzende Kristallflitterchen überging. Mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium zersetzt sich der Aether leicht in Thiobenzoësäure und Parathiotoluol-Kalium:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C^7H_7 \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} Ka \\ Ka \end{matrix}\right\} S =$$
$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Ka \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ Ka \end{matrix}\right\} S.$$

Der Aether wurde so lange mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium in einer Retorte mit vorgelegtem Rückflußkühler gekocht, bis Wasser in der Lösung keine Trübung mehr hervorbrachte. Dann wurde der Weingeist verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und die Lösung mit Essigsäure übersättigt. Dann wurde die Lösung in der Kälte wieder mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und die dadurch entstandene Lösung von thiobenzoësaurem Natrium vom Toluolsulfhydrat abfiltrirt und nach dem Kochen (um noch vorhandenes Sulfhydrat zu entfernen) mit Bleizuckerlösung gefällt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem

er beim Erkalten in feinen Nadeln kristallisirte (Handwörterbuch, 12. Lieferung S. 1076). Eine Bleibestimmung dieser Kristalle lieferte folgende Zahlen:

0.3400 Gramm gaben:

0.2133 $PbSO_4$ =
0.14576 Pb =
42.87 %

(berechnet für) $(C_7H_5SO)_2$ Pb (gefunden)
43.0 % Pb. 42.87 % Pb.

Beim Erwärmen auf etwa 90° schwärzten sich diese Nadeln unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Oeles (vermuthlich Thiobenzoësäure-Anhydrid). Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstand freie Thiobenzoësäure, welche sich indessen selbst beim vorsichtigsten Eindampfen ihrer wässrigen Lösung unter fortwährender Schwefel-Ausscheidung zersetzte.

V.

Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolschwefel-Säure und Toluolschwefel-Säure.

Da ich in dieser Arbeit überhaupt schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzol's und Toluol's ins Auge zu fassen die Absicht hatte, so schien es mir nicht uninteressant, geleitet durch die Darstellung der soeben beschriebenen Aether, die Darstellung des Thiobenzol- und Thiotoluoläther's sowohl der Benzol- als auch der Toluolschwefelsäure zu versuchen, und es schien mir angezeigt, zu diesem Zwecke den der vorigen Darstellung analogen Weg einzuschlagen, nämlich die Componenten direct auf einander einwirken zu lassen.

a. Einwirkung von Sulfobenzolchlorür auf Benzolsulfhydrat.

In der Absicht, den Thiobenzoläther der Benzolschwefelsäure darzustellen, wurden äquivalente Mengen von Sulfo-

benzolchlorür und Benzolsulfhydrat in ein Rohr eingeschlossen und einige Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt des Rohres war dickflüssig, tief braunroth gefärbt und erstarrte beim Oeffnen, indem Salzsäure in großer Menge entwich, zu einer harten, braunen Masse. Diese war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich, nur in Schwefelkohlenstoff löste sie sich zu einer trüben, braunen Flüssigkeit, die sich durch Thierkohle nicht entfärben ließ, trübe, wie sie war, durchs Filter lief und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, denselben erst harzigen, dann hart werdenden braunen Körper hinterließ. Zu ganz demselben Resultate gelangte ich beim Erhitzen von Sulfobenzolchlorür mit Benzolsulfhydrat im Kölbchen im Oelbade bei gewöhnlichen Druck, mit und ohne Zusatz von Benzol, sowie im geschlossenen Rohre unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff.

b. Einwirkung von Toluolsulfonchlorür auf Toluolsulfhydrat.

Diese beiden Körper verhielten sich beim Erhitzen genau ebenso. Sie bildeten, unter Abspaltung von Salzsäure, einen harten, braunrothen Körper, der ebenfalls, mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs, in allen andern Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig unlöslich war.

c. Einwirkung von Sulfobenzolchlorür auf Phenylbleimerkaptid.

Da es möglich war, daß die Ursache der Bildung der erwähnten harzigen Producte (wahrscheinlich Condensationsproducte) die Salzsäure war, so vermied ich nunmehr die Bildung derselben dadurch, daß ich auf das Chlorür nicht das freie Sulfhydrat, sondern dessen Bleiverbindung einwirken ließ. Letztere war erhalten durch Fällen einer alkoholischen Sulfhydratlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung. Durch Waschen mit Alkohol war der erhaltene gelbe Niederschlag von Benzolbisulfür befreit.

Der Voraussetzung nach sollte die Zersetzung dieser Blei-

verbindung durch das Benzolsulfonchlorür im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ Pb \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} + \left(\begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ Cl \end{matrix} \right)_2 = \left(\left.\begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} S \right)_2 + PbCl_2$$

Benzolschwelfelsäure-
Thiobenzoläther.

Es wurden auf ein Molekül Benzolbleimerkaptid zwei Moleküle Benzolsulfonchlorür in Benzol im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer farblosen Flüssigkeit, farblosen großen Kristallnadeln, und einem amorphen weißen Körper. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck bemerkbar. Der Inhalt wurde in heißem Benzol aufgenommen und abfiltrirt. Aus dem Filtrat schossen mit Leichtigkeit große Kristallnadeln an.

Der mit siedendem Benzol völlig erschöpfte Rückstand wurde nach dem Trocknen wiederholt mit Wasser ausgekocht. Es löste sich dadurch nur ein geringer Theil, der größere blieb als amorphes, weißes Pulver zurück. Aus dem wässrigen Auszuge des weißen Rückstandes schieden sich beim Erkalten völlig reine, farblose Nadeln aus, welche über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse verwendet wurden.

0.2630 Gramm lieferten:

$0.2865 \; Pb\,SO_4 =$

$0.19567 \; Pb = 74.40\ \%$

(berechnet für $Pb\,Cl_2$)	(gefunden)
74.46 % Pb.	74.40 %.

Die aus dem Benzol-Auszuge des Reactionsproductes erhaltenen, und durch wiederholtes Umkristallisiren gereinigten Kristallnadeln lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3130 Gramm lieferten:

$0.1324 \; H_2O =$

$0.0147 \; H =$

4.7 % H und

0.7549 CO_2 =
0.20595 C =
65.8 % C.
Ferner lieferten:
0.3085 Gramm durch Glühen mit Soda-Salpeter:
0.6559 Ba SO_4 =
0.09008 S =
29.2 % S

(berechnet für den Thioäther) (gefunden)

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S$$

			I.	II.
C_{12}	144	57.6	65.8	—
H_{10}	10	4.0	4.7	—
O_2	32	12.8	—	—
S_2	64	25.6	—	29.2
	250	100.	99.7.	

Wie aus den gefundenen Zahlen hervorgeht, kann die analysirte Verbindung nicht der Aether sein, denn sie kann keinen Sauerstoff mehr enthalten. Außerdem berechnen sich die gefundenen Werthe zu der Formel $(C_6 H_5)_2 S_2$. Der Schmelzpunkt der Substanz lag genau bei 60°. Da nun Phenylbisulfür auch bei 60° schmilzt, und da ferner die große Tendenz des Benzolsulfhydrats in Bisulfür überzugehen bekannt ist, so vermuthete ich in diesem Körper Benzolbisulfür. Diese Vermuthung wird durch eine Vergleichung der gefundenen und der für Bisulfür berechneten Werthe bestätigt.

berechnet für $(C_6 H_5)_2 S_2$ gefunden

			I.	II.
C_{12}	144	66.06	65.8	—
H_{10}	10	4.58	4.7	—
S_2	64	29.36	—	29.2
	218.	100.	99.7.	

Wenn bei der Einwirkung von Benzolbleimerkaptid auf Sulfobenzolchlorür: Chlorblei, Benzolbisulfür und eine organische Bleiverbindung entsteht, so könnte diese benzolschweflig-

saures Blei sein, wie sich das aus einer Formel leicht herleiten läßt. Der weiße Körper wurde deshalb anhaltend mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht. Das Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand einige Male aus absolutem Alkohol umkristallisirt. Es resultirten weiße, sich fettig anfühlende perlmutterglänzende Kristallschüppchen. Von diesen wurde eine Natriumbestimmung gemacht, deren Zahlen mit den für benzolschwefligsaures Natrium berechneten übereinstimmten.

0.3375 Gramm der bei 110° getrockneten Substanz gaben:
$0.1436\ Na_2\ SO_4 =$
$0.0465\ Na =$
13.8 % Na

(berechnet für)	(gefunden)
$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO \\ Na \end{matrix}\right\} O$	
14.0 % Na.	13.8 % Na.

Es bildet sich demnach bei der Einwirkung von Sulfobenzolchlorür auf die Bleiverbindung des Benzolsulfhydrats nicht der gesuchte Thioäther, sondern neben Chlorblei, benzolschwefligsaures Blei und Benzolbisulfür im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ Pb \\ C_6\ H_5 \end{matrix}\right\} S_2\right)_2 =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO \\ Pb \\ C_6\ H_5\ SO \end{matrix}\right\} O_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C\ H_5 \end{matrix}\right\} S_2\right)_2 + Pb\ Cl_2.$$

Ganz analog wirkte Sulfobenzolchlorür auf Aethylbleimerkaptid. Es wurden gleiche Moleküle der beiden Verbindungen in leichtem Steinkohlentheeröl (Siedepunkt 100 bis 110°) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen so lange gekocht, bis die Bleiverbindung völlig weiß geworden war. Im Filtrat war das Aethylbisulfid durch den Geruch

deutlich wahrzunehmen. Die Menge des mit Wasser abdestillirten Bisulfids war indessen nur sehr gering, und die durch Versetzen mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Lösung erhaltene kristallinische weiße Doppelverbindung reichte nicht zu einer Analyse aus. Das Bleisalz wurde ebenso, wie bereits oben angegeben, behandelt, und eine Natriumbestimmung in dem erhaltenen benzolschwefligsauren Natrium ergab folgende Zahlen:

0.1800 Gramm des bei 110° getrockneten Salzes gaben:
$0.0778\ Na_2\ SO_4 =$
$0.0252\ Na =$
14.0 % Na

(berechnet für)	(gefunden)
$C_6\ H_5\ \left.\begin{matrix} SO \\ Na \end{matrix}\right\} O$	
14.02 % Na.	14.0 % Na.

Analoge Versuche wurden mit den entsprechenden Toluolverbindungen angestellt und ergaben, wie dies auch zu erwarten war, analoge Resultate.

Einwirkung von Parasulfotoluolchlorür auf die Bleiverbindung des Paratoluolsulfhydrats.

Es wurden gleiche Moleküle der beiden Verbindungen in Steinkohlen-Theeröl (Siedepunkt 100—110°) so lange im Kolben mit Rückflußkühler gekocht, bis die gelbe Bleiverbindung völlig weiß geworden war, was etwa nach zwei Stunden geschehen war. Das Benzol wurde abfiltrirt und der Rückstand mit heißem Benzol erschöpft; dann getrocknet und das Chlorblei daraus mit siedendem Wasser entfernt und das rückständige benzolschwefligsaure Blei wurde durch Kochen mit Sodalösung in die Natriumverbindung übergeführt. Die beim Erkalten des wässrigen Auszuges erhaltenen Kristallnadeln von Chlorblei wurden über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen lieferte:

0.4500 Gramm gaben:

$0.4904\ Pb\,SO_4 =$
$0.3350\ Pb =$
$74.44\ \%\ Pb$

(berechnet für $Pb\,Cl_2$)	(gefunden)
74.46 % Pb.	74.44 % Pb.

— —

Beim Erkalten des Benzolauszuges wurden nadelförmige, schwach gelblich gefärbte Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach dem Reinigen bei 44° lag. Ein zur Controlle dargestelltes reines Paratoluolbisulfür durch Verdunstenlassen einer ammoniakalischen Lösung von Paratoluolsulfhydrat schmolz ebenfalls bei 44°. Eine Schwefelbestimmung und Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0.2475 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Kristalle gaben:

$0.1325\ H_2O =$
$0.01472\ H =$
$5.94\ \%\ H$ und
$0.6171\ CO_2 =$
$0.1683\ C =$
$68.13\ \%\ C.$

Ferner lieferten:

0.4315 Gramm beim Glühen mit Soda und Salpeter:

$0.8133\ Ba\,SO_4 =$
$0.1117\ S =$
$25.9\ \%\ S$

(berechnet für)			(gefunden)	
$(C_7\ H_7)\ S_2$			I.	II.
C_{14}	168	68.29	68.13	—
H_{14}	14	5.69	5.94	—
S_2	64	26.02	—	25.90.
	246.	100.	99.97.	

Die mit siedendem Wasser vom Chlorblei befreite Bleiverbindung wurde in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem

Natrium längere Zeit gekocht. Das wässrige Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und der Rückstand einige Male aus absolutem Alkohol umkristallisirt. Eine Natriumbestimmung in dem so erhaltenen paratoluolschwefligsauren Natrium ergab folgende Werthe:

0.6985 Gramm des bei 110^0 getrockneten Salzes gaben:
0.2785 $Na_2\ SO_4$ =
0.0902 Na =
12.9 % Na

(berechnet nach $\left.\begin{matrix} C_7\ H_7\ SO \\ Na \end{matrix}\right\} O$)	(gefunden)
12.92 % Na.	12.90 % Na.

Die Einwirkung war demnach ganz analog der ersteren im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ Pb \\ C_7\ H_7 \end{matrix}\right\} S_2\right)_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_7\ H_7\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)_2 =$$

$$\left(\left.\begin{matrix} C_7\ H_7 \\ C_7\ H_7 \end{matrix}\right\} S_2\right) + \left.\begin{matrix} C_7\ H_7\ SO \\ Pb \\ C_7\ H_7\ SO \end{matrix}\right\} O_2 + Pb\ Cl_2.$$

Einwirkung von Sulfobenzolchlorür auf die Kaliumverbindung des Benzolsulfhydrats.

Die Kaliumverbindung des Phenylsulfhydrats verhält sich gegen Sulfobenzolchlorür ganz analog der Bleiverbindung. Eine concentrirte Lösung desselben, erhalten durch Auflösen von Phenylsulfhydrat in Kalilauge, Verdunsten des Wassers und Aufnehmen der leicht zerfließlichen Kristallnadeln in absolutem Alkohol wurde allmälig mit einer Lösung von Sulfobenzolchlorür in absolutem Weingeist in solcher Menge versetzt, daß auf ein Molekül Sulfhydrat ein Molekül Chlorür kam. Die Einwirkung war sehr lebhaft und ging unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Es schied sich sofort ein weißer, kristallinischer, aus Chlorkalium und benzolschwefligsaurem Kalium bestehender Niederschlag aus. Derselbe wurde nach

dem Erkalten der Flüssigkeit mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in wenig Wasser aufgenommen, die benzolschweflige Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Sie blieb beim Verdunsten ihrer ätherischer Lösung in den charakteristischen Formen zurück, die den richtigen Schmelzpunkt von 65—66° besaßen. Das alkoholische Filtrat lieferte nach dem Verdunsten Kristallnadeln von Phenylbisulfür, die durch Waschen mit Wasser von anhängendem benzolschwefligsaurem Kalium und Chlorkalium befreit, und aus Alkohol umkristallisirt, bei 60° Grad schmolzen (Schmelzpunkt des reinen Bisulfürs). Die Zersetzung geht demnach analog der vorigen im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\\ K\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ SO_2\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ SO\\ K\end{matrix}\right\}O +$$

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\\ C_6\ H_5\end{matrix}\right\}S_2 + K\ Cl.$$

VI.

Ueber das Verhalten des Benzol- und Toluolbisulfürs gegen Kaliumhydroxyd.

Als ich die Kristalle des Phenylbisulfürs, welche erhalten waren bei der Einwirkung von Benzolbleimerkaptid auf Sulfobenzolchlorür, und in denen ich Anfangs den Thiobenzoläther der Sulfobenzolsäure vermuthete, auf ihr Verhalten gegen Alkalien prüfte, erhielt ich ein in Wasser lösliches Reactionsproduct, welches auf Zusatz von Salzsäure Phenylsulfhydrat ausschied. Die Quantitäten waren zu gering, um auch die übrigen Producte zu untersuchen. Als diese Kristalle sich dann durch die Analysen nicht als jener Aether, sondern als Benzolbisulfür erwiesen, schien es mir zweckmäßig, die Versuche über die Einwirkung von Akalien auf Benzolbisulfür wieder aufzunehmen, und sie einer genaueren Prüfung zu unterziehen, in der Hoff-

nung, außer auf die Kaliumverbindung des Phenylsulfhydrats auf einen neuen Körper zu stoßen, vielleicht auf ein Thiooxybenzol (Kekulé, P. 176) im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6 & H_5 \\ C_6 & H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6 & H_5 \\ & H \end{matrix}\right\} S + \underbrace{C_6 \; H_4 \left\{\begin{matrix} O\,H \\ S\,H \end{matrix}\right.}_{\text{Thiooxybenzol.}}$$

Das Benzolbisulfür wurde mit alkoholischer, nicht zu concentrirter Kalilauge im Kolben mit Rückflußkühler gekocht, bis eine herausgenommene Probe durch Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wurde, was nach zwei Tagen eingetreten war. (Man kann die Zersetzung etwas beschleunigen dadurch, daß man den Siedepunkt des Gemisches etwas erhöht durch Zusatz von Wasser, bis das Bisulfür eben noch in Lösung bleibt.) Der Alkohol wurde darauf im Wasserbade abdestillirt, und der letzte Rest desselben, der sehr hartnäckig anhängt, in einer offenen Schale auf dem Dampfbade verjagt. Der Rückstand wurde im Wasser aufgenommen und die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich sofort Benzolsulfhydrat in öligen Tropfen ab, kenntlich an dem specifischen Geruche und der Bleireaction. Die Masse wurde nun wiederholt mit Aether ausgezogen und die bleibende wässrige Lösung im Wasserbade eingedampft. Sie enthielt nur Chlorkalium, und keine Spur eines organischen Körpers mehr. Die Aetherauszüge wurden vereinigt, mit Chlorkalium entwässert und der Aether abdestillirt. Der übergegangene Aether enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Benzolsulfhydrat, welches wegen seiner leichten Flüssigkeit mit übergegangen war. Er gab mit alkoholischer Bleizuckerlösung den gelben Niederschlag von Phenylbleimerkaptid. Nachdem der Aether abdestillirt war, bestand nach dem Erkalten der ganze Retorten-Inhalt aus einer gelblich gefärbten Kristallmasse, der Geruch nach Benzolsulfhydrat war nicht mehr wahrzunehmen. Die Kristallmasse wurde in heißem Weingeist aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und die beim Erkalten erhaltenen weißen Kristallnadeln durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 60° (Schmelzpunkt des Phenylbisulfürs)

und sie erwiesen sich durch Verbrennung und Schwefelbestimmung als Benzolbisulfür.

0.3400 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Kristalle gaben:

0.8203 CO_2 =
0.22372 C =
65.8 % C und
0.1438 H_2O =
0.01598 H =
4.7 % H.

Ferner gaben:

0.3095 Gramm beim Glühen mit Soda und Salpeter:
0.6893 Ba SO_4 =
0.09037 S =
29.2 %.

(berechnet nach $(C_6 H_5)_2 S_2$)			(gefunden) I.	II.
C_{12}	144	66.06	65.8	—
H_{10}	10	4.58	4.7	—
S_2	64	29.36	—	29.2
	218.	100.	99.7.	

Da sich das Phenylbisulfür in der Kalilauge nicht als solches gelöst haben konnte, weil sich erstens durch Salzsäure nicht Kristalle, sondern ein Oel abschied, und zweitens in diesem Oel Benzolsulfhydrat nachgewiesen war, so mußte es sich durch Zusammentreten der Componenten des Reactionsproductes regenerirt haben. Ich nahm deshalb eine neue Probe des Reactionsproductes in Wasser auf, versetzte mit Salzsäure in der Kälte und schüttelte das Ganze ebenfalls in der Kälte mit einer schwachen Lösung von Natriumcarbonat; Benzolsulfhydrat wird in der Kälte von einer schwachen Sodalösung nicht angegriffen. Diese alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, welches aus reinem Benzolsulfhydrat bestand, und den richtigen Siedepunkt von 166—167° hatte. Die rückständige wässrige Flüssigkeit wurde wieder mit Salzsäure übersättigt

und darauf mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers blieben große, schöne Kristallnadeln zurück, die sich leicht in Wasser löſten, Lackmuspapier erst stark rötheten, dann schnell bleichten und, wie die reine benzolschweflige Säure, bei 68—69° schmolzen. Aus der freien Säure wurde das Kaliumsalz dargestellt, welches nach wiederholtem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten wurde, als fettig anzufühlende perlmutterglänzende Blättchen und zu einer Kaliumbestimmung verwendet wurde.

0.3540 Gramm des bei 110° getrockneten Salzes gaben:
0.1654 Gramm $K_2\ SO_4$ =
0.07427 Gramm Ka =
20.98 %

(berechnet nach) $(C_6H_5SO_2)\,Ka$	(gefunden)
21.15 % Ka.	20.98 % Ka.

Die Zersetzung des Benzolbisulfürs durch Kaliumhydroxyd geht demnach im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$\left(\begin{matrix}C_6 & H_5\\ C_6 & H_5\end{matrix}\right\} S_2\Big)_2 + \left(\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\} O\Big)_4 = \left(\begin{matrix}C_6 & H_5\\ & K\end{matrix}\right\} S\Big)_3 + \begin{matrix}C_6 & H_5 & SO\\ & & K\end{matrix}\Big\} O + \left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O\Big)_2$$

Es erhellt zugleich aus dieser Formel, daß sich Sulfhydrat und Säure genau in dem Verhältniß bilden, in welchem sie wieder rückwärts Wasser und Bisulfür bilden können, nämlich

$$\left(\begin{matrix}C_6 & H_5\\ & H\end{matrix}\right\} S\Big)_3 + \begin{matrix}C_6 & H_5 & SO\\ & & H\end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix}C_6 & H_5\\ C_6 & H_5\end{matrix}\Big\} S_2\Big)_2 + \left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O\Big)_2.$$

Einwirkung von Kalilauge auf Paratoluolbisulfür.

Das Toluolbisulfür verhält sich analog dem Benzolbisulfür, es bildet sich bei der Einwirkung von Kalilauge Paratoluolsulfhydrat und toluolschweflige Säure resp. deren Kaliumverbindungen. Betreffs der Trennung und Nachweisung dieser

beiden Körper gilt dasselbe, was darüber beim Benzolbisulfür gesagt wurde. Von dem erhaltenen Paratoluolsulfhydrat wurde der Schmelzpunkt bestimmt, er lag, wie der des reinen Paratoluolsulfhydrats, bei 42°. Die toluolschweflige Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt und von demselben eine Bariumbestimmung ausgeführt.

0.2700 des bei 130° getrockneten Salzes lieferten:
0.1405 Gramm Ba SO_4 =
0.08261 Ba =
30.6 % Ba

(berechnet nach)	(gefunden)
$C_6 H_5 SO_2)_2$ Ba	
30.6 % Ba.	30.6 %.

VII.

Ueber das Verhalten von trocknem Chlor gegen trocknes Benzolbisulfür.

Die Versuche, welche die Einwirkung des Chlors auf Benzolbisulfür bei Ausschluß von Wasser betreffen, habe ich aus früher angegebenen Gründen nicht so weit ausdehnen können, daß die stattfindenden Reactionen als festgestellt angesehen werden können. Das, was ich im Folgenden zusammengestellt habe, wird jedoch als Material für spätere Versuche benutzt werden können.

Als ich trocknes Chlorgas auf Benzolbisulfür in einer mit Schnee umgebenen Retorte einwirken ließ, fand eine lebhafte Reaction statt; es trat Salzsäuregas aus und die Kristalle zerflossen zu einem orangegelben Oel. Als alles Bisulfür zerflossen war, wurde die Einwirkung unterbrochen. Nachdem das Product mehrere Tage über Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatte, um es von überschüssigem Chlor und Salz-

säure zu befreien, besaß dasselbe einen schwach aromatischen Geruch, löste sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Bei der Analyse desselben erhielt ich Zahlen, welche mit den für ein monochlorirtes Benzolbisulfür berechneten übereinstimmten.

0.2485 Gramm gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk:
0.1464 Ag Cl =
0.03528 Cl =
14.2 % Cl

Ferner lieferten:
0.3790 Gramm:
0.1365 H_2O =
0.01516 H =
4 % H und
0.7893 CO_2 =
0.21527 C =
56.8 % C

(berechnet für) $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2$			(gefunden) I.	II.
C_{12}	144	57.03	56.8 %	—
H_9	9	3.56	4.0	—
Cl	35.5	14.06	—	14.1
S_2	64.	25.35	—	—
	252.5	100.		

Als ich ferner Benzolbisulfür mit Chlor ebenfalls unter Abkühlung solange behandelte, bis keine Salzsäure mehr auftrat und kein Chlor mehr absorbirt wurde, erhielt ich einen Körper, der anfangs ebenfalls ölförmig war, aber bald zu schwach gelblich gefärbten Kristallnadeln erstarrte. Nachdem diese Kristalle einige Tage über Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatten, besaßen sie einen angenehm aromatischen Geruch. Eine Chlorbestimmung lieferte Zahlen, welche für ein zweifach gechlortes Benzolbisulfür stimmten:

0.4595 Gramm gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk:
0.4587 Ag Cl =
0.11349 Cl =
24.7 % Cl.

(berechnet für)	(gefunden)
$\left.\begin{matrix} C_6\ H_4\ Cl \\ C_6\ H_4\ Cl \end{matrix}\right\} S_2$	24.7 %
24.7 %	

Trotzdem scheint es mir etwas zweifelhaft zu sein, daß das Product ein einheitlicher Körper war, denn beim Umkristallisiren aus Alkohol blieb in der Mutterlauge ein öliger Körper zurück.

Als ich schließlich auf Bisulfür Chlor einwirken ließ, ohne abzukühlen und nachdem kein Chlor mehr absorbirt wurde, die Retorte im Oelbade noch erwärmte, destillirte schließlich im Chlorstrom der ganze Inhalt über. Der Inhalt der Vorlage bestand alsdann aus einem Gemenge von Chlorschwefel und, den Schmelzpunkten nach zu urtheilen, verschiedenen Chlorsubstitutionsproducten des Benzols, aus welchen das Hexachlorbenzol, welches am schwierigsten im Chlorstrom überging und sich bereits zum größten Theile in dem Retortenhalse verdichtete, leicht isolirt werden konnte. Es wurde aus vielem heißen Alkohol umkristallisirt und bildete dann weiße Kristallnadeln, die bei 226° schmolzen[1]) und die erforderliche Menge Chlor enthielten. Die Kristalle kamen zur Analyse, nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet waren.

0.3590 Gramm gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk:
1.0781 Ag Cl =
0.26783 Cl =
74.6 %

(berechnet für ($C_6\ Cl_6$)	(gefunden)
74.73 % Cl.	74.6 %.

---

[1]) Schmelzpunkt des reinen Hexachlorbenzols bei 226°. Ladenburg, Bericht d. d. chem. Gesellsch. 1873. 32.

Von den andern Chlorsubstitutionsproducten konnte ich leider nur so wenig in reinem Zustande erhalten, daß ich mich mit den Schmelzpunkts-Bestimmungen begnügen mußte.

Es geht hiernach die Einwirkung von Chlor auf Benzolbisulfür höchst wahrscheinlich in der Weise vor sich, daß zunächst in der Kälte erst ein Wasserstoff-Atom durch ein Chlor-Atom substituirt wird (da von Anfang an Salzsäure entweicht, so kann nicht etwa ein Chloradditionsproduct entstehen). Alsdann wird bei weiterer Behandlung ein zweites Wasserstoff-Atom durch Chlor ersetzt. Und nun wirkt das Chlor erst beim Erwärmen weiter ein, und zwar wird dann der ganze Atomcomplex zerrissen, indem sich der Schwefel als Chlorschwefel abspaltet, während auf der andern Seite in den Benzolresten weitere Substitution stattfindet, die schließlich bis zum Hexachlorbenzol hinauf geht.

VIII.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Benzolbisulfür unter Wasser.

Ganz anders wirkten diese Körper bei Gegenwart von Wasser auf einander ein. Als ich Chlor auf Phenylbisulfür unter Wasser einwirken ließ, indem ich durch Anwendung von Schnee für gute Abkühlung sorgte, zerfloßen die Kristalle nach und nach zu einem gelblichen Oel. Nachdem solange Chlor eingeleitet war, bis keine Absorbtion desselben mehr stattfand, wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Oel abgegossen und letzteres wiederholt mit Wasser gewaschen. Schon der Geruch verrieth es als Sulfobenzolchlorür. In dem Wasser war nichts Organisches und auch keine Schwefelsäure enthalten. Dies Sulfobenzolchlorür wurde durch Kochen mit Kalilauge in benzolschwefelsaures Kalium übergeführt und von demselben eine Kalium-Bestimmung gemacht.

0.1890 Gramm des bei 130—140^0 getrockneten Salzes lieferten:

$0.0845\ K_2\ SO_4 =$
$0.03793\ Ka =$
20.1 % Ka. das Kalium zu 39.1 gerechnet.

(berechnet für) (gefunden)

$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$

19.9 % Ka. 20.1 %.

Das Chlor hatte also bei Gegenwart von Wasser das Benzolbisulfür im Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_6\ H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + 10\ Cl + 4\ H_2O =$$
$$2(C_6\ H_5\ SO_2\ Cl) + 8\ HCl.$$

in Sulfobenzolchlorür übergeführt.

In einer früheren Arbeit von Otto und Ostrop[1]) findet sich eine Angabe über die Zersetzung von Sulfobenzid durch Chlor unter Wasser. Es bildet sich daraus im zerstreuten Sonnenlichte bei 100° Sulfobenzolchlorür und Monochlorbenzol. Im directen Sonnenlichte hingegen bildet sich nur Monochlorbenzol neben Salzsäure und Schwefelsäure, indem hier das jedenfalls zuerst gebildete Sulfobenzolchlorür weiter zerlegt wird, indem SO_2 wahrscheinlich als Sulfurylchlorür $SO_2\ Cl_2$ austritt und dann mit Wasser in Salzsäure und Schwefelsäure zerfällt. Es ist nicht untersucht, ob diese Zersetzung im zerstreuten Licht vielleicht auch durch fortgesetztes Einleiten von Chlor vor sich geht. Diese Frage zu erledigen, wurde das aus dem Benzolbisulfür gebildete Sulfobenzolchlorür im Wasserbade bei etwa 80° längere Zeit mit Chlor behandelt, und zwar bei zerstreutem Lichte. Aus einer verhältnißmäßig großen Menge Sulfobenzolchlorür hatte sich nach längerer Zeit in der Vorlage eine nur geringe Menge eines flüssigen, nach Monochlorbenzol riechenden Körpers angesammelt. Auch in der Retorte war eine kleine Menge eines flüssigen Körpers zurückgeblieben. Beide Oele wurden vereinigt,

---

[1]) Annalen für Chem. u. Pharm. 141 S. 93.

zur Entfernung von noch anhängendem Sulfobenzolchlorür in alkoholischer Kalilauge gelöst, gekocht und dann mit viel Wasser zersetzt. Es schied sich dadurch ein Oel ab, welches den Geruch von Monochlorbenzol hatte. Es wurde getrocknet und zu einer Chlorbestimmung verwandelt. Sein Siedepunkt lag bei 134—136° (Siedepunkt des reinen Monochlorbenzol's).

0.5500 Gramm lieferten nach dem Glühen mit Aetzkalk:
0.7007 Ag Cl =
0.17336 Cl =
31.52 %

(berechnet für C_6 H_5 Cl)	(gefunden)
31.55 % Cl.	31.52 %.

Die wässrige Flüssigkeit wurde durch Abdampfen von Chlor und Salzsäure befreit. Schwefelsäure war in deutlicher Menge darin vorhanden. Zur Nachweisung der Sulfobenzolsäure wurde die Lösung mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und das erhaltene Barymsalz analysirt.

0.3050 Gramm des bei 130° getrockneten Salzes lieferten:
0.1565 Ba SO_4 =
0.09211 Ba =
30.2 % Ba.

(berechnet für C_6 H_5 $SO_3)_2$ Ba	(gefunden)
30.37 % Ba.	30.2 %.

Es bilden sich also auch im zerstreuten Lichte durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzolchlorür unter Wasser kleine Mengen Monochlorbenzol, im Wesentlichen allerdings Sulfobenzolsäure. Die Einwirkung von Chlor auf Benzolbisulfür unter heißem Wasser ließe sich demzufolge durch drei Formelgleichungen veranschaulichen, von denen die beiden letzteren gleichzeitig neben einander verlaufen.

I.

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}S_2\right) + 10\,Cl + 4\,(H_2O) =$$

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 8\,(H\,Cl).$$

II.

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ SO_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + 3\ Cl =$$

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_4\\ Cl\end{matrix}\right\} + SO_2\ Cl_2 + H\ Cl$$

III.

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ SO_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O =$$

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ SO_2\\ H\end{matrix}\right\} O + H\ Cl.$$

IX.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Benzolsulfhydrat und Benzolbisulfür.

In einer Retorte erhitzte ich Nordhäuser Schwefelsäure und leitete das entweichende Schwefelsäure-Anhydrid in eine Vorlage, in welcher sich Benzolsulfhydrat befand. Nachdem die Einwirkung einige Zeit angedauert hatte, schieden sich unter fortwährendem Entweichen von schwefliger Säure lange spießige Krystalle in der Vorlage aus. Die Einwirkung wurde unterbrochen, als noch nicht alles Sulfhydrat zersetzt war und sich noch flüssig in der Vorlage befand. Die Kristalle wurden herausgenommen und aus Alkohol umkristallisirt, sie schmolzen bei 60° (Schmelzpunkt des Benzolbisulfürs) und erwiesen sich aus ihren Eigenschaften und Verhalten als Benzolbisulfür. Es läuft demnach die Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Benzolsulfhydrat auf eine Reduction des Schwefelsäure-Anhydrids unter gleichzeitiger Oxydation des Sulfhydrats zu Bisulfür hinaus, und es ist diese Zersetzung wiederum ein Beweis für die außerordentlich große Begierde des Benzolsulfhydrats Sauerstoff aufzunehmen und in Bisulfür überzugehen. Die Einwirkung geschieht im Sinne folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\\ H\end{matrix}\right\} S\right) + SO_3 = \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\\ C_6\ H_5\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O + SO_2.$$

Eine zweite Portion wurde länger mit Schwefelsäure-Anhydrid behandelt; es entwich fortwährend etwas schweflige Säure. Plötzlich trat ein sehr heftiges Aufschäumen des ganzen Inhaltes ein, schweflige Säure entwich in Strömen, und darauf erstarrte der ganze Inhalt zu einer weißen Kristallmasse. Die Einwirkung wurde nun sofort unterbrochen, und der Inhalt der Vorlage, zur Entfernung der schwefligen Säure, wiederholt mit Wasser gewaschen.

Der weiße Körper war in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich, er bestand wie eine Verbrennung und Schwefelbestimmung beweisen, aus Benzolbisulfür, schmolz aber selbst, nach sehr häufigem Umkristallisiren aus Alkohol bei 56 — 57° (Schmelzpunct des Bisulfürs liegt bei 60°), und war nicht in Kristallnadeln zu erhalten, sondern schied sich stets in porzellanweißen undurchsichtigen Massen und Warzen aus. Die Analyse ergab folgende zu Bisulfür stimmende Zahlen.

0.2518 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten beim Glühen mit Soda und Salpeter:

0.5359 Gramm $Ba\,SO_4$ =
0.07357 S =
29.22 % S.

Ferner gaben 0.2959 Gramm:

0.1327 H_2O =
0.01475 H =
5.0 % H und
0.7107 $C\,O_2$ =
0.19381 C =
65.7 % C.

(berechnet nach $\left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_5 \end{matrix}\right\} S_2$)			(gefunden) I.	II.
C_{12}	144	66.06 %	65.7	—
H_{10}	10	4.58 %	5.0	—
S_2	64	29.36 %	—	29.22
	218.	100.	99.92	

Auch in seinem Verhalten gegen Kalilauge und gegen nascirenden Wasserstoff stimmt dieser Körper genau mit Benzol-

bisulfür überein. Ob derselbe vielleicht ein Isomeres des gewöhnlichen Bisulfürs, oder ob die sonst so ausgezeichnete Kristallisation desselben nur durch beigemengte Spuren eines andern Körpers beeinträchtigt waren, müssen erst weitere Versuche lehren. Als ich auf dieses so gebildete Benzolbisulfür noch fortgesetzt Schwefelsäure-Anhydrid einwirken ließ, erhielt ich schließlich eine teigige, harzige, tief indigblaue Masse, die in Wasser mit rothbrauner Farbe völlig klar löslich war und einen angenehmen, an Orangenblüthen erinnernden Geruch besaß. Weitere Untersuchungen dieses Körpers, vermuthlich einer Sulfosäure, anzustellen, war mir aus bereits oben angegebenen Gründen nicht möglich.

Verhalten von Phosphorsäure-Anhydrid gegen Phenylsulfhydrad.

Phosphorsäure-Anhydrid wirkt auch bei erhöhter Temperatur auf Phenylsulfhydrat nicht ein. Nach vierstündigem Erhitzen der beiden Körper im geschlossenen Rohr auf 120, 180 und 230^0 fand keine Reaction statt. Das Anhydrid war zusammengeschmolzen, und das Sulfhydrat war unverändert geblieben.

Zum Schluß erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Otto, für seine mir stets so bereitwillig erwiesene Hülfe bei meinen Arbeiten im Laboratorio, sowie auch für das Thema der vorliegenden Arbeit und die mir hierbei erwiesene Unterstützung in Rath und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

Hochachtungsvoll und ganz ergebenst

Rudolph Schiller.

Dahme,
im März 1876.